

• 化学成分 •

北葶苈子中木脂素类化学成分研究

李 孟^{1,2}, 张志广^{1,2}, 张靖柯^{1,2}, 曾梦楠^{1,2}, 吕锦锦^{1,2}, 赵 璇^{1,2}, 郑晓珂^{1,2}, 冯卫生^{1,2*}

1. 河南中医药大学, 河南 郑州 450046

2. 呼吸疾病诊疗与新药研发河南省协同创新中心, 河南 郑州 450046

摘要: 目的 研究北葶苈子 *Lepidium apetalum* 的化学成分。方法 采用 Diaion HP-20、Toyopearl HW-40、MCI Gel CHP-20、ODS、硅胶、半制备液相等柱色谱技术进行分离, 经波谱分析鉴定化合物的结构。结果 从北葶苈子水提取物中分离得到 9 个木脂素类化合物, 分别鉴定为北葶新木脂素 A (1)、北葶新木脂素 B (2)、erythro-1-(4-*O*- β -D-glucopyranosyl-3-methoxyphenyl)-2-[4-(3-hydroxypropyl)-2,6-dimethoxyphenoxy]-1,3-propanediol (3)、(7*R*,7'*E*,8*S*)-4,9-dihydroxy-3,3',5'-trimethoxy-4',7'-epoxy-8,5'-neolign-7'-en-9'-oic acid (4)、spicatolignan B (5)、松脂醇-4'-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 (6)、异落叶松脂素 (7)、aegineoside (8)、丁香脂素-4'-*O*- β -D-单葡萄糖苷 (9)。结论 化合物 1、2 为新化合物, 命名为北葶新木脂素 A 和 B, 化合物 3~9 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 北葶苈子; 新木脂素; 北葶新木脂素 A; 北葶新木脂素 B; 异落叶松脂素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)17-3981-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.17.002

Lignans from seeds of *Lepidium apetalum*LI Meng^{1,2}, ZHANG Zhi-guang^{1,2}, ZHANG Jing-ke^{1,2}, ZENG Meng-nan^{1,2}, LV Jin-jin^{1,2}, ZHAO Xuan^{1,2}, ZHENG Xiao-ke^{1,2}, FENG Wei-sheng^{1,2}

1. Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China

2. Collaborative Innovation Center for Respiratory Disease Diagnosis and Treatment & Chinese Medicine Development of Henan Province, Zhengzhou 450046, China

Abstract: Objective To study the chemical constituents from the seeds of *Lepidium apetalum*. **Methods** Compounds were isolated from the water extract from the seeds of *L. apetalum* by using Diaion HP-20, Toyopearl HW-40, MCI Gel CHP-20, ODS, Silica gel chromatography and semi-preparative-HPLC. **Results** Nine compounds were isolated and identified as lepidiumlignan A (1), lepidiumlignan B (2), erythro-1-(4-*O*- β -D-glucopyranosyl-3-methoxyphenyl)-2-[4-(3-hydroxypropyl)-2,6-dimethoxyphenoxy]-1,3-propanediol (3), (7*R*,7'*E*,8*S*)-4,9-dihydroxy-3,3',5'-trimethoxy-4',7'-epoxy-8,5'-neolign-7'-en-9'-oic acid (4), spicatolignan B (5), (-)-pinoresinol-4-*O*- β -D-glucopyranoside (6), (-)-isolariciresinol (7), aegineoside (8), and (+)-syringaresinol-*O*- β -D-glucopyranoside (9). **Conclusion** Compounds 1 and 2 are new compounds, named as lepidiumlignan A and lepidiumlignan B. Compounds 3—9 are isolated from the plants for the first time.

Key words: *Lepidium apetalum* Willd; lignan; lepidiumlignan A; lepidiumlignan B; (-)-isolariciresinol

葶苈子始载于《神农本草经》,列为草部下品,其味辛、苦,性大寒,归肺与膀胱经,具有宣泄平喘、行水消肿的功效。《中国药典》2015年版收录的葶苈子有南北之分,其中十字花科植物独行菜

Lepidium apetalum Willd. 的干燥成熟种子习称“北葶苈子”,而播娘蒿 *Descurainia sophia* (L.) Webb. ex Prantl. 的干燥成熟种子习称“南葶苈子”^[1]。目前研究表明,南葶苈子各方面的研究较为全面,而北葶

收稿日期: 2018-04-12

基金项目: 科学技术部国家重点基础研究发展计划“973计划”项目(2013CB531802); 宣泻利水中药的药性研究; 呼吸疾病诊疗与新药研发河南省协同创新中心(2013638)

作者简介: 李 孟(1988—),女,博士,讲师,主要研究领域为中药药效物质基础研究。Tel: 15838031716 E-mail: limeng31716@163.com

*通信作者 冯卫生(1960—),男,博士,教授 主要研究领域为中药药效物质基础研究。

Tel/Fax: (0371)60190296 E-mail: fwsh@hactcm.edu.cn

蒴子相关研究较少。现代研究表明,北葶蒴子主要具有强心作用^[2],而其化学成分主要是黄酮类^[3-6]。本课题组前期对北葶蒴子水提物进行了系统的化学成分研究^[7-8],课题组进一步的研究中,采用多种色谱技术从北葶蒴子中分离得到9个木脂素类化合物,分别鉴定为北葶新木脂素A (lepidiumlignan A, **1**)、北葶新木脂素B (lepidiumlignan B, **2**)、erythro-1-(4-*O*- β -D-glucopyranosyl-3-methoxyphenyl)-2-[4-(3-hydroxypropyl)-2,6-dimethoxyphenoxy]-1,3-propanediol (**3**)、(7*R*,7'*E*,8*S*)-4,9-dihydroxy-3,3',5-trimethoxy-4',7-epoxy-8,5'-neolign-7'-en-9'-oic acid (**4**)、spicatolignan B(**5**)、松脂醇-4'-*O*- β -D-吡喃葡萄糖苷 [(-)-pinoresinol 4-*O*- β -D-glucopyranoside, **6**]、异落叶松脂素 [(-)-isolariciresinol, **7**]、aegineoside (**8**)、丁香脂素-4'-*O*- β -D-单葡萄糖苷 [(+)-syringaresinol-*O*- β -D-glucopyranoside, **9**]。其中,化合物**1**和**2**是2个新化合物,命名为北葶新木脂素A和北葶新木脂素B(图1),化合物**3**~**9**为首次从该植物中分离得到。

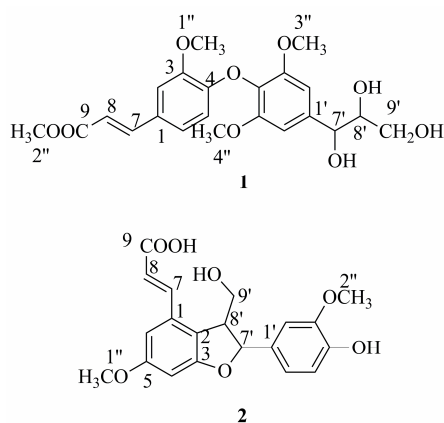


图1 化合物**1**和**2**的结构

Fig. 1 Structures of compounds **1** and **2**

1 仪器与材料

Bruker AVANCE III 500 核磁共振仪、Bruker maxis HD 型飞行时间质谱仪(德国 Bruker 公司); Nicolet iS 10 Microscope Spectrometer 红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); Shimadzu UV-2401PC 紫外光谱仪(日本岛津公司); Chirascan qCD 光谱仪(英国应用光物理公司); LC50 型高压制备液相色谱仪由赛谱锐思(北京)科技有限公司生产,紫外检测器为(UV200),色谱柱为(YMC-Pack ODS-A, 250 mm×10 mm, DS-5 μ m, 12 μ m); 柱色谱填充剂所用 Diaion HP-20、MCI Gel CHP-20、Toyopearl HW-40 为日本三菱化学公司生产; Sephadex LH-20

为 Pharmacia Biotech 公司生产; 柱色谱所用硅胶 H (160~200 目) 为青岛海洋化工厂生产; 所用分析纯和色谱纯试剂为北京化工厂和天津第三化学试剂厂生产。

北葶蒴子采自河南南阳, 经河南中医药大学陈随清教授及董诚明教授鉴定为十字花科植物独行菜 *Lepidium apetalum* Willd. 的干燥成熟种子。

2 提取与分离

称取炮制后的北葶蒴子 8 kg, 10 倍量水提取 3 次, 每次 1.5 h, 提取液减压浓缩, 浓缩液以 80% 乙醇醇沉, 上清液离心滤过, 浓缩至无醇味, 上 Dianion HP-20 柱, 依次用水及 20%、40%、60% 乙醇洗脱, 得到水及 20%、40%、60% 乙醇洗脱部位。其中 60% 乙醇洗脱组分 A 用 5 倍量的水溶解, 离心滤过, 所得上清液记为水溶物组分 B1, 离心之后的沉淀记为水不溶物 B2。水溶物组分 B1, 上 Toyopearl HW-40 色谱柱, 依次用 0~40% 甲醇-水梯度洗脱, 得到组分 C1~C9, 组分 C5 通过 Toyopearl HW-40 柱色谱, 用 70% 甲醇洗脱, TLC 检识, 茴香醛-浓硫酸显色, 得到组分 D1 和 D2。组分 D1 再经半制备 HPLC 分离, 得到化合物 **1** (1.91 mg)、**8** (3.8 mg)。组分 B2 用甲醇溶解, 硅胶拌样, 样品与硅胶用量为 1:1, 以二氯甲烷-甲醇(100:0、20:1、10:1、5:1、1:1) 梯度洗脱, 得到组分 E1~E5。E4 用水溶解, 通过 ODS 柱色谱, 依次用水及 10%、20%、30%、60% 甲醇梯度洗脱, 合并 30% 甲醇洗脱组分标为 F4。组分 F4 通过 Toyopearl HW-40 柱色谱, 用 70% 甲醇洗脱, 以茴香醛-浓硫酸进行薄层检识, 得到组分 G1~G3。组分 G1 再经半制备 HPLC 分离, 得到化合物 **2** (10.3 mg)、**3** (10.6 mg)。组分 G2 再经半制备液相色谱分离得到化合物 **4** (2.5 mg)、**6** (3.5 mg)、**7** (12.3 mg)、**9** (4.5 mg)、**5** (8.7 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 浅黄色结晶性粉末(甲醇)。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 457.146 6 [$M+Na$]⁺ (计算值 457.147 5, C₂₂H₂₆O₉Na), 确定其分子式为 C₂₂H₂₆O₉; [α]_D²⁰ -25.48° (c 0.02, MeOD); UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 206 (2.38), 238 (0.81), 288 (0.59), 328 (0.69); IR ν_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 385, 2 942, 2 840, 1 694, 1 508, 1 257, 1 023。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) 中, 芳香区 δ 6~8, δ 7.58 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 6.38 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8) 是反式双键的特征信号峰; δ 7.14 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.94 (1H, d, J =

8.0 Hz, H-5), 7.05 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6) 是苯环 ABX 耦合系统的特征信号峰; δ 6.10 (2H, s, H-2', 6') 是 1,3,4,5-取代苯环的特征信号峰; δ 3.79 (3H, s, 1''-OCH₃), 3.78 (6H, s, 3'', 4''-OCH₃), 3.75 (3H, s, 2''-OCH₃) 是 4 个甲氧基信号峰。在 ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) 谱中, 共有 22 个碳原子, 结合 DEPT135 和 HSQC 谱, 可知该结构的基本骨架是连氧型新木脂素。在 ¹H-¹H COSY 谱中, δ 4.79 (H-7') 与 4.50 (H-8') 相关, δ 4.50 (H-8') 与 3.84 (H-9') 相关。在 HMBC 谱中, δ 7.58 与 112.3 (C-2) 和 169.5 (C-9) 相关, δ 3.75 与 169.5 相关, δ 3.79 与 151.7 相关, 说明结构中存在阿魏酸甲酯的结构片段; δ 4.79 与 105.8 (C-2', 6'), 133.2 (C-1') 相关, δ 3.78 与

148.9 相关, 说明结构中存在 3,5-二甲氧基-4-羟基-苯基丙三醇的结构片段; δ 6.10 与 136.0 (C-4') 相关, 说明 C-4 和 C-4' 通过氧相连。结合 NOESY 谱和 δ 4.79 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-7') 可知, H-7'/8' 为反式构型。化合物的绝对构型通过 CD 谱来进行判断。在 CD 谱中, 化合物 **1** 无明显吸收, 推测该化合物可能是一对外消旋的混合物^[9]。综上所述, 该化合物的结构确定为 3,3',5'-三甲氧基-1-丙烯酸甲酯-1'-(1,2,3-三羟基丙基)-4-*O*-4'-新木脂素^[10], 经 Scifinder 文献检索, 为 1 个未见报道的新化合物, 命名为北葶新木脂素 A (lepidiumlignan A), 其结构和主要远程相关见图 1 和 2。其 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据见表 1。

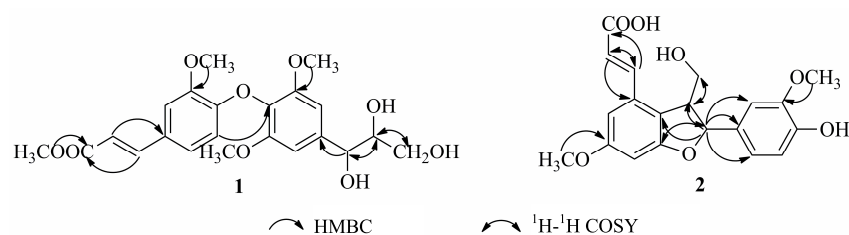


图 2 化合物 1 和 2 的主要 HMBC 和 ¹H-¹H COSY 相关

Fig. 2 Key HMBC and ¹H-¹H COSY correlations of compounds 1 and 2

表 1 化合物 1 和 2 的 NMR 波谱数据

Table 1 NMR spectral data of compounds 1 and 2

碳位	1 (in CD ₃ OD)		2 (in DMSO- <i>d</i> ₆)	
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
1		129.4		128.0
2	7.14 (1H, d, $J = 2.0$ Hz)	112.3		128.9
3		151.7		148.7
4		151.8	7.56 (1H, d, $J = 1.0$ Hz)	114.6
5	6.94 (1H, d, $J = 8.5$ Hz)	117.4		142.9
6	7.05 (1H, dd, $J = 2.0, 8.5$ Hz)	123.4	7.24 (1H, s)	120.2
7	7.58 (1H, d, $J = 16.0$ Hz)	146.3	6.79 (1H, d, $J = 13.0$ Hz)	141.7
8	6.38 (1H, d, $J = 16.0$ Hz)	116.4	5.76 (1H, d, $J = 13.0$ Hz)	117.4
9		169.5		167.7
1'	—	133.2		132.0
2'	6.70 (1H, s)	105.8	6.90 (1H, s)	110.3
3'		148.9		147.6
4'		136.0		146.5
5'		148.9	6.75 (2H, s)	115.3
6'	6.70 (1H, s)	105.8		118.6
7'	4.79 (1H, d, $J = 6.0$ Hz)	74.3	5.52 (1H, d, $J = 6.5$ Hz)	87.7
8'	4.50 (1H, m)	85.3	3.46 (1H, m)	52.7
9'	3.84 (2H, m)	62.5	3.73 (1H, m), 3.68 (1H, m)	62.9
1''-OCH ₃	3.79 (3H, s)	56.6	3.76 (3H, s)	55.6
2''-OCH ₃	3.75 (3H, s)	52.0	3.73 (3H, s)	55.6
3'',4''-OCH ₃	3.78 (6H, s)	56.7		

化合物 **2**: 浅黄色粉末 (CH₃OH)。HR-ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 395.110 3 [M+Na]⁺ (计算值 395.110 7, C₂₀H₂₀O₇Na), 确定其分子式为 C₂₀H₂₀O₇; [α]_D²⁰ +6.64° (c 0.10, MeOD); UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 205 (2.70), 290 (0.64), 325 (0.81); IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 278, 2 939, 2 831, 1 698, 1 680, 1 600, 1 479, 1 292, 1 199, 1 132, 1 023。在 ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) 中, 芳香区 δ 6~8, 共有 7 个氢质子, 其中 δ 6.79 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7) 和 5.76 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8) 是反式双键的特征信号峰; δ 7.56 (1H, d, J = 1.0 Hz, H-4) 和 7.49 (1H, s, H-6) 提示结构中有 1 个 1,3,4,5-取代苯环; δ 6.90 (1H, s, H-2'), 6.75 (2H, s, H-5', 6') 提示结构中有 1 个 1,3,4-苯环取代系统^[11]; δ 3.76 (3H, s, 1''-OCH₃), 3.73 (3H, s, 1'-OCH₃) 是 2 个甲氧基信号峰。在 ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) 谱中, 共有 20 个碳原子, 结合 DEPT135 和 HSQC 谱, 可知该结构的基本骨架是苯并呋喃型木脂素。在 ¹H-¹H COSY 谱中, δ 6.79 (H-7) 和 5.76 (H-8) 相关, δ 5.52 (H-7') 与 3.46 (H-8') 相关, δ 3.46 与 3.73 (H-9'a), 3.68 (H-9'b) 相关。在 HMBC 谱中, δ 6.79 和 5.76 均与 δ 167.7 (C-9) 和 128.0 (C-1) 相关, 说明结构中有 1 个丙烯酸的结构片段, 且连在苯环的 C-1 上; δ 5.52 与 110.3 (C-2'), 118.6 (C-6'), 128.9 (C-2), 132.0 (C-1'), 148.7 (C-3) 相关, 进一步确定该化合物是 1 个苯并呋喃型木脂素^[12-13], 另外 δ 3.76 与 143.9 (C-5) 相关, δ 3.73 与 147.6 (C-3') 相关。而由 δ 5.52 (1H, d, J = 6.5 Hz, H-7') 可知, H-7'/8' 为反式构型。同样的, 通过 CD 谱来测定化合物的绝对构型。在 CD 谱中, 化合物 **2** 也无明显吸收, 推测该化合物可能也是一对外消旋的混合物。综上所述, 该化合物的结构确定为 7'-(3'-甲氧基-4'-羟基-苯基)-8'-羟甲基-1-丙烯酸-3-甲氧基-7',8'-二氢苯并呋喃, 经 Scifinder 文献检索未见有相关报道, 确定其为新化合物, 命名为北葶新木脂素 B (lepidiumlignan B), 其结构和主要远程相关见图 1 和 2。其 ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据见表 1。

化合物 **3**: 黄色结晶性粉末 (CH₃OH)。ESI-MS m/z : 593 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.11 (1H, dd, J = 2.0, 8.0 Hz, H-5), 7.07 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-3), 6.90 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6), 6.52 (2H, s, H-2', 6'), 4.94 (1H, d, J = 5.5 Hz, H-7), 4.88 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1''), 4.17 (1H, m, H-8), 3.88 (1H, m, H-9 β), 3.84 (3H, s, 2-OCH₃), 3.78 (6H, s, 3',

5'-OCH₃), 3.56 (2H, t, J = 6.5 Hz, H-9'), 3.46 (1H, dd, J = 7.0, 12.5 Hz, H-9 α), 2.63 (2H, m, H-8'), 1.87 (2H, m, H-7'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 137.4 (C-1), 150.5 (C-2), 112.3 (C-3), 147.1 (C-4), 120.7 (C-5), 117.5 (C-6), 73.7 (C-7), 87.2 (C-8), 62.5 (C-9), 139.9 (C-1'), 106.8 (C-2', 6'), 154.3 (C-3', 5'), 134.7 (C-4'), 35.4 (C-7'), 33.4 (C-8'), 61.4 (C-9'), 56.7 (2-OCH₃), 56.6 (3', 5'-OCH₃), 102.8 (C-1''), 74.7 (C-2''), 78.2 (C-3''), 71.3 (C-4''), 77.8 (C-5''), 62.1 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[14], 故鉴定化合物 **3** 为 erythro-1-(4-*O*- β -D-glucopyranosyl-3-methoxyphenyl)-2-[4-(3-hydroxypropyl)-2,6-dimethoxyphenoxy]-1,3-propanediol。

化合物 **4**: 黄色结晶性粉末 (CH₃OH)。ESI-MS m/z : 425 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.62 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 7.18 (1H, s, H-6), 7.15 (1H, s, H-2), 6.34 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8), 6.67 (2H, s, H-2', 6'), 5.58 (1H, d, J = 6.5 Hz, H-7'), 5.34 (1H, m, H-8'), 3.91 (3H, s, 3-OCH₃), 3.81 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.85 (2H, m, H-9'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 129.9 (C-1), 113.7 (C-2), 145.9 (C-3), 151.9 (C-4), 130.9 (C-5), 119.0 (C-6), 146.8 (C-7), 116.5 (C-8), 170.9 (C-9), 133.4 (C-1'), 104.2 (C-2', 6'), 149.4 (C-3', 5'), 136.0 (C-4'), 90.0 (C-7'), 55.0 (C-8'), 64.6 (C-9'), 56.8 (2-OCH₃), 56.8 (3', 5'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故推断化合物 **4** 为 (7*R*,7'*E*,8*S*)-4,9-dihydroxy-3,3',5'-trimethoxy-4',7-epoxy-8,5'-neolign-7'-en-9'-oic acid。

化合物 **5**: 黄色结晶性粉末 (CH₃OH)。ESI-MS m/z : 395 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.51 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 7.22 (2H, s, H-2, 6), 6.90 (1H, s, H-2'), 6.74 (2H, s, H-5', 6'), 6.38 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-8), 5.52 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-7'), 3.81 (3H, s, 3-OCH₃), 3.73 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.71 (1H, m, H-9' α), 3.64 (1H, m, H-9' β), 3.47 (1H, m, H-8'); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 127.7 (C-1), 112.2 (C-2), 143.9 (C-3), 149.7 (C-4), 129.8 (C-5), 117.8 (C-6), 144.5 (C-7), 116.1 (C-8), 167.9 (C-9), 131.9 (C-1'), 110.4 (C-2'), 147.6 (C-3'), 146.5 (C-4'), 115.3 (C-5'), 118.6 (C-6'), 87.8 (C-7'), 52.6 (C-8'), 62.7 (C-9'), 55.8 (3-OCH₃), 55.6 (3'-OCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[12], 故推断化合物 **5** 为 spicatolignan B。

化合物 **6**: 浅黄色结晶性粉末 (CH₃OH)。

ESI-MS m/z : 543 $[M+Na]^+$; 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.13 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 7.02 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.90 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6'), 6.93 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.80 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6), 6.76 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 4.69 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-7), 3.12 (1H, m, H-8, 8'), 4.23 (1H, m, H-9 α , 9 α'), 3.85 (1H, m, H-9 β , 9 β'), 4.75 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-7'), 3.84 (3H, s, 3-OCH₃), 3.86 (3H, s, 3'-OCH₃), 4.88 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 133.7 (C-1), 111.0 (C-2), 149.1 (C-3), 147.3 (C-4), 116.1 (C-5), 120.0 (C-6), 87.5 (C-7), 55.5 (C-8), 72.7 (C-9), 137.5 (C-1'), 111.6 (C-2'), 151.0 (C-3'), 147.5 (C-4'), 118.0 (C-5'), 119.8 (C-6'), 87.1 (C-7'), 55.4 (C-8'), 72.7 (C-9'), 56.7 (3-OCH₃), 56.4 (3'-OCH₃), 102.8 (C-1''), 74.9 (C-2''), 78.0 (C-3''), 71.3 (C-4''), 77.8 (C-5''), 62.5 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[16], 故鉴定化合物 **6** 为松脂醇-4'-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 **7**: 白色粉末(CH_3OH)。ESI-MS m/z : 383 $[M+Na]^+$; 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.66 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2), 6.73 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5), 6.60 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6), 6.65 (1H, s, H-2'), 6.17 (1H, s, H-5'), 3.80 (3H, s, -OCH₃), 3.77 (6H, s, -OCH₃'), 3.76 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, H-7), 3.67 (3H, m, H-9 α , 9'), 3.39 (1H, m, H-9 β), 2.77 (2H, d, $J = 7.5$ Hz, H-7'), 1.99 (1H, m, H-8'), 1.75 (1H, m, H-8); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 134.2 (C-1), 113.7 (C-2), 147.2 (C-3), 145.3 (C-4), 116.0 (C-5), 123.2 (C-6), 48.0 (C-7), 48.0 (C-8), 62.1 (C-9), 129.0 (C-1'), 112.3 (C-2'), 149.0 (C-3'), 145.9 (C-4'), 117.3 (C-5'), 138.6 (C-6'), 33.6 (C-7'), 40.0 (C-8'), 65.9 (C-9'), 56.4 (-OCH₃), 56.3 (-OCH₃')。以上数据与文献报道基本一致^[17], 故鉴定化合物 **7** 为异落叶松脂素。

化合物 **8**: 浅黄色结晶性粉末 (CH_3OH)。ESI-MS m/z : 557 $[M+Na]^+$; 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.62 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7), 7.16 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 7.15 (1H, s, H-6), 7.14 (1H, s, H-2), 7.02 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.93 (1H, dd, $J = 2.0, 8.0$ Hz, H-6'), 6.34 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 5.64 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-7'), 4.88 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 3.90 (3H, s, -OCH₃), 3.86 (1H, m, H-9 α'), 3.86 (1H, dd, $J = 2.0, 12.0$ Hz, H-6'' α), 3.83 (3H, s, -OCH₃'), 3.80 (1H, m, H-9 β'), 3.66 (1H, dd, $J = 6.0,$

12.0 Hz, H-6'' β), 3.51 (1H, m, H-8'); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 129.9 (C-1), 113.7 (C-2), 145.9 (C-3), 151.8 (C-4), 137.6 (C-5), 118.0 (C-6), 146.8 (C-7), 116.5 (C-8), 170.8 (C-9), 130.7 (C-1'), 111.2 (C-2'), 151.0 (C-3'), 147.8 (C-4'), 119.0 (C-5'), 119.4 (C-6'), 89.3 (C-7'), 55.1 (C-8'), 64.7 (C-9'), 56.7 (-OCH₃), 56.8 (-OCH₃'), 102.7 (C-1''), 74.9 (C-2''), 78.2 (C-3''), 71.3 (C-4''), 77.8 (C-5''), 62.5 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[18], 故鉴定化合物 **8** 为 aegineoside。

化合物 **9**: 浅黄色结晶性粉末 (CH_3OH)。ESI-MS m/z : 603 $[M+Na]^+$; 1H -NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.70 (2H, s, H-2', 6'), 6.65 (2H, s, H-2, 6), 4.76 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-7'), 4.71 (1H, d, $J = 4.0$ Hz, H-7), 4.27 (2H, m, H-9'), 3.89 (2H, m, H-9), 3.85 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 3.83 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 3.12 (1H, m, H-8, 8'); ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 133.1 (C-1), 104.5 (C-2, 6), 149.4 (C-3, 5), 136.2 (C-4), 87.2 (C-7), 55.5 (C-8), 64.2 (C-9), 135.5 (C-1'), 104.8 (C-2', 6'), 154.7 (C-3', 5'), 139.5 (C-4'), 87.6 (C-7'), 55.7 (C-8'), 64.8 (C-9'), 56.8 (3, 5-OCH₃), 57.1 (3', 5'-OCH₃), 105.3 (C-1''), 75.7 (C-2''), 77.8 (C-3''), 71.3 (C-4''), 78.3 (C-5''), 62.6 (C-6'')。以上数据与文献报道基本一致^[19], 故鉴定化合物 **9** 为丁香脂素-4'-O- β -D-单葡萄糖苷。

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [2] Shi P P, Chao L P, Wang T X, *et al.* New bioactive flavonoid glycosides isolated from the seeds of *Lepidium apetalum* Willd [J]. *Fitoterapia*, 2015, 130: 197-205.
- [3] Han L F, Shi P P, Dong Y Z, *et al.* New rare sinapoyl acylated flavonoid glycosides obtained from the seeds of *Lepidium apetalum* Willd [J]. *Molecules*, 2015, 20(8), 13982-13996.
- [4] 石萍萍, 李晓霞, 韩丽雯, 等. 北葶苈子中黄酮苷类成分的分离与鉴定 [J]. 沈阳药科大学学报, 2015, 32(10): 767-771.
- [5] 石萍萍, 李晓霞, 宗琪, 等. 北葶苈子黄酮苷类成分研究 II [J]. 热带亚热带植物学报, 2015, 23(6): 691-696.
- [6] Kim S J, Kim H Y, Lee Y J, *et al.* Ethanol extract of *Lepidium apetalum* seed elicits contractile response and attenuates atrial natriuretic peptide secretion in beating rabbit atria [J]. *Evid Based Compl Alternat Med*, 2013, doi: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/404713>.

- [7] 冯卫生, 张志广, 李 孟, 等. 北葶苈子化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2018, 53(1): 16-19.
- [8] 李 孟, 郑晓珂, 张志广, 等. 从北葶苈子中分离到的一个新苯乙酰胺类化合物 [J]. 药学报, 2016, 51(12): 1881-1884.
- [9] 杨桢楠, 黄小英, 王 尉, 等. 牛蒡子中一个新木脂素类化合物 [J]. 药学报, 2017, 52(5): 779-784.
- [10] Li M, Wang X L, Zheng X K, *et al.* A new ionone glycoside and three new rhemaneolignans from the roots of *Rehmannia glutinosa* [J]. *Molecules*, 2015, 20(8), 15192-15201.
- [11] Yang Y N, Zhu H, Chen Z, *et al.* NMR spectroscopic method for the assignment of 3, 5-dioxygenated aromatic rings in natural products [J]. *J Nat Prod*, 2015, 78(4): 705-711.
- [12] Zheng J, Chen G T, Gao H Y, *et al.* Two new lignans from *Mentha spicata* L [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2007, 9(5): 431-435.
- [13] Zhao M, Duan J A, Che C T. Isoflavanones and their O-glycosides from *Desmodium styracifolium* [J]. *Phytochemistry*, 2007, 68(10): 1471-1479.
- [14] Hu J M, Chen J J, Yu H, *et al.* Five new compounds from *Dendrobium longicornu* [J]. *Planta Med*, 2008, 74(5): 535-539.
- [15] Wang Y H, Sun Q Y, Yang F M, *et al.* Neolignans and caffeoyl derivatives from *Selaginella moellendorffii* [J]. *Helv Chim Acta*, 2010, 93, 2467-2477.
- [16] 李 斌, 张东明, 罗永明. 长尾粗叶木根化学成分的研究 I [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(2): 133-135.
- [17] 陈佳宝, 刘佳宝, 崔保松, 等. 南五味子根的化学成分研究 [J]. 中草药, 2015, 46(2): 178-184.
- [18] 袁贤达, 高慧敏, 陈两绵, 等. 大血藤中 1 个新的木脂素类化合物 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(13): 2118-2124.
- [19] 吴剑峰, 陈四保, 陈士林, 等. 香港远志化学成分研究 [J]. 药学报, 2007, 42(7): 757-761.